

TRANSLATION OF WO 03/084491**Method of treating hair using shape-memory polymers**

The present invention concerns a method of providing a recallable hair shape transformation using shape-memory
5 polymers.

In the field of shaping of hair, a distinction is usually made between temporary hair-shaping methods and long-lasting, permanent hair-shaping methods. A temporary hair-shaping
10 usually occurs in connection with the use of compositions on the basis of solutions or dispersions comprising hair-fixative polymers. Such products provide the hair, by means of the polymers used, with improved hold, volume, elasticity, body and shine. Such styling products facilitate, for example, in the
15 form of a gel, the shaping and provision of a hairdo; they improve, in the form of hair spray, the condition of a prepared hairdo; and they increase, in the form of setting foams, the volume of the hair. A drawback in this connection is that the desired effects are of only relatively short duration, and that
20 they are lost under external influences, such as combing, wind, high humidity, or contact with water. A permanent hair transformation usually occurs during a treatment of providing a permanent wave. During this treatment the disulfide bonds in the hair are cleaved by use of a reductive reaction, the hair
25 is brought into the new shape, and this new shape is fixed by providing new disulfide bonds by means of an oxidative process. A drawback in this respect, however, is that the required chemical treatment of the hair employing reduction agents and oxidation agents involves an impairment of the structure of the
30 hair. A further drawback of the methods for hair shaping known

up to now is that it is not possible to revert a once-performed transformation (shaping) using relatively simple means, i.e., it is not possible to change from one shape of a hairdo to another shape of a hairdo without troublesome processes.

5

JP 04-41416 discloses compositions in the field of cosmetic preparations for hair which comprise specific linear polyurethanes having a glass transition temperature T_g of from 40 to 90°C. The process for hair treatment disclosed therein
10 corresponds to the treatment using conventional thermoplastic materials. After the administration of the composition, a hairdo is prepared at a temperature above T_g , and this hairdo is then fixed by means of cooling under T_g . During a subsequent rewarming to a temperature above T_g , the polymer softens and a
15 new hairdo can be prepared. A method for a recallable, reversible hair-shaping (hair transformation), however, is not disclosed. The properties of the linear polyurethanes are not satisfactory in order to provide a recallable hair shaping.

20 The object underlying the present invention was to provide a method and the therefore required products for providing a recallable hair transformation (hair-shaping) enabling a high degree of recovery of a once-programmed hairdo. A further object was to provide a method enabling a permanent hair-
25 shaping without requiring an impairing intervention into the hair structure. A further object was the provision of a method which enables the reversion of a temporary transformation/shaping over multiple cycles with a high accuracy in order to revert to a previously prepared,
30 programmed permanent hairdo. A further object was also the

provision of a method which enables in a simple manner to remedy with a high accuracy the deformation of a hairdo which has been introduced by external influences, in order to revert to a once prepared, programmed permanent hairdo.

5

This object is solved with a method for hair treatment, comprising the steps of

applying a composition, which comprises at least one
10 crosslinkable macromer, which forms after crosslinking a shape-memory polymer, onto the hair, wherein the macromer

- a. comprises crosslinkable areas (segments) which are crosslinkable by means of chemical bonds and
- 15 b. thermoplastic areas (segments) which are not chemically crosslinkable,
- bringing the hair, previously, at the same time or subsequently, into a desired (permanent) shape and
- fixing the shape by means of chemical crosslinking of the
20 macromer, thereby providing the shape memory polymer,

characterized in that the shape memory polymer possesses at least one transition temperature T_{trans} .

25 A further object of the present invention is a method for impressing a second hairdo over a programmed, recallable first hairdo. In this method, a hairdo, programmed by means of the above-explained method (permanent shape) is heated to a temperature above T_{trans} . Subsequently, the hair is brought into

the second (temporary) shape and the second shape is fixed by means of cooling to a temperature below T_{trans} .

5 A further subject of the present invention is a method for the recovery of a first hairdo, programmed by means of the above-explained method (permanent shape). Therein, a hairdo in a temporary shape or in the shape of a hairdo obtained by means of cold forming, is heated to a temperature above T_{trans} .

10 Shape-memory polymers in accordance with the present invention are polymers from which materials can be prepared which possess the property that they can be impressed with a desired shape (permanent shape), to which these materials, after deformation or after impressing a second shape (temporary shape), can
15 revert spontaneously and without external forces by means of simple warming or by means of another energetic stimulus. Deformation and retransformation (recovery) can be carried out over multiple cycles. The degree of attainability of the initial, permanent shape, is during a first relaxation cycle
20 consisting of deformation and recovery, usually somewhat smaller than during the subsequent cycles, most probably due to the removal of existing textures, defects, etc., initially present. A very high degree of recovery will, however, be attained during the subsequent relaxation cycles. The degree
25 of recovery during the first relaxation cycle is preferably at least 30%, in particular at least 50% and the degree of recovery during the subsequent relaxation cycles is preferably at least 60%, more preferably at least 80%. This degree may, however, be also 90% or more. The degree of recovery can be

measured in accordance with usual retention measurements by means of the determination of the length of a treated hair strand or by means of known, suitable stress-strain experiments.

5

Macromers or pre-polymers in accordance with the present invention which can be crosslinked in order to provide shape-memory polymers, are polymers or oligomers wherein the fixation of an impressed, permanent shape occurs by means of chemical bonds connecting specific polymer strands or oligomer strands. The crosslinkage, by means of chemical bonds, can be provided by means of ionic or covalent bonds. The crosslinking reaction may be any suitable chemical reaction, for example, a salt formation reaction, a condensation reaction, an addition reaction, a substitution reaction or a reaction initiated photochemically or by means of a radical. The crosslinking reaction can occur using suitable catalysts or initiators or the crosslinking reaction can occur without the use of a catalyst. The crosslinking reaction can be initiated by means of a suitable energy source, for example, electromagnetic radiation, ultrasound, heat or mechanical energy. A combination of two or more methods for initiation can be employed in order to increase the efficiency or the velocity of the crosslinking reaction.

25

Shape-memory polymers which can be used in accordance with the present invention possess at least one transition temperature T_{trans} . This transition temperature may be a melting temperature T_m or a glass transition temperature T_g . Above T_{trans} , the

polymer has a lower modulus of elasticity than below T_{trans} . The ratio of the modulus of elasticity below T_{trans} to above T_{trans} is preferably at least 20. The transition temperature T_{trans} is preferably above room temperature (20°C), preferably this

5 transition temperature is at least 30°C, in particular preferred 40°C. The transition temperature T_{trans} is the temperature above which the spontaneous recovery of the permanent shape, starting from the deformed shape or the temporary shape, occurs.

10

The terms "hairdos" or "shape of hair" in accordance with the present invention are to be understood broadly and comprise in particular also the degree of waviness or the degree of evenness of hair. A programmed hairdo in accordance with the

15 present invention is any group of hairs which show a specific shape due to shape-memory polymers which have been crosslinked and which fix a permanent shape. Recovery of a programmed hairdo in accordance with present invention means that the programmed hairdo is recovered after a deformation, to a degree

20 of at least 60%, preferably to a degree of at least 80%, in relation to the shape which can be obtained after a first relaxation cycle. The degree of recovery can, for example, be determined by means of the determination of the length of a hair strand or hair curl.

25

Suitable macromers or pre-polymers, which can be chemically crosslinked in order to provide shape-memory polymers are macromonomers which can be polymerized or which can be crosslinked by means of single chemical bonds. The chemically

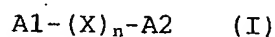
crosslinkable polymers are designated as thermoset polymers in WO 99/42147. The macromers and thermoset polymers disclosed in WO 99/42147 are suitable for use in accordance with the present invention and these materials are incorporated here by
5 reference. Soft, thermoplastic segments (switching segments) having a transition temperature T_{trans} are crosslinked by means of chemical, preferably covalent bonds. Required are switching segments and fixation points (network points). The fixation points fix the permanent form while the switching segments fix
10 the temporary shape. The shape memory effect is based on the change of the elasticity at, above, or below T_{trans} or during the transition from above to below T_{trans} or from below to above T_{trans} . The ratio of the modulus of elasticity below T_{trans} to above T_{trans} is preferably at least 20. The higher this ratio
15 is, the more expressed the shape-memory effect can be obtained. Four types of thermoset polymers having shape-memory properties can be designated:

Network polymers, penetrating network polymers, semi-interpenetrating networks and mixed penetrating networks.

20 Network polymers can be formed by means of the covalent connection of macromonomers, i.e., of oligomers or polymers having reactive terminal groups, preferably ethylenically unsaturated terminal groups, terminal groups which can be reacted by means of radical reactions or terminal groups which
25 can be reacted by means of photochemical reactions. The crosslinking reaction can, for example, be initiated by means of light-sensitive or temperature-sensitive initiators, by means of red-ox systems or combinations thereof, or the reaction can be initiated without the use of initiators, e.g.,

using UV light, heat or mechanical energy. Interpenetrating networks are formed at least two components which are each crosslinked but not with the other component. Mixed interpenetrating networks are formed using at least two
 5 components, wherein one component is crosslinked by means of chemical bonds and the second component is crosslinked by means of physical interactions. Semi-interpenetrating networks are formed using at least two components, of which one is chemically crosslinkable, while the other one is not chemically
 10 crosslinkable. Both components, however, cannot be separated from one another by means of physical methods.

In principle, all synthetic or natural oligomers or polymers having reactive terminal groups or side chain groups, which
 15 provide the crosslinked shape-memory polymer with a suitable transition temperature T_{trans} and suitable moduli of elasticity above and below T_{trans} are suitable, wherein the terminal groups or the side chain groups are already present initially or are provided by means of a subsequent derivatization. These
 20 materials allow a crosslinking reaction using the above-identified methods. Suitable macromers are, for example, macromers having the following formula



25

wherein A1 and A2 designate reactive, chemically crosslinkable groups and wherein
 -(X)_n- designates a divalent, thermoplastic polymer or oligomer segment. A1 and A2 are preferably acrylate or methacrylate

groups. The segment $-(X)_n-$ preferably designates a polyester segment, an oligoester segment, a polyalkylene glycol segment, an oligoalkylene glycol segment, a polyalkylene carbonate segment or a oligoalkylene carbonate segment, wherein the

5 alkylene groups are preferably ethylene groups or propylene groups. Suitable macromonomers for the formation of thermoset polymers having shape-memory properties are oligo-(ϵ -caprolactone) or poly(ϵ -caprolactone), oligolactide or polylactide, oligoalkylene glycol, olyalkyleneglycol, e.g.,

10 polyethylene glycol or their block copolymers, wherein the polymers or oligomers possess at least two ethylenically unsaturated groups, which can be polymerized by means of a radical reaction, e.g., acrylates or methacrylates, wherein these groups are provided at a terminal position or at any side

15 chain position.

The polymer segments can be chosen among natural polymers, such as, for example, segments derived from proteins or polysaccharides. Suitable are also synthetic polymer segments.

20 Suitable natural polymer segments are proteins such as zein, modified zein, casein, gelatine, gluten, serum albumin or collagen, as well as polysaccharides such as alginate, cellulose, dextrane, pullulane or polyhyaluronic acid, as well as chitin, poly(3-hydroxyalkanoate), especially poly(β -

25 hydroxybutyrate), poly(3-hydroxyoctanoate) or poly(3-hydroxyfatty acids). Suitable are also derivatives of natural polymer segments such as alkylated, hydroxyalkylated, hydroxylated or oxidated modifications.

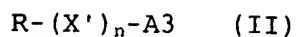
Synthetically modified natural polymers are, for example, cellulose derivatives such as alkylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, cellulose ethers, cellulose esters, nitrocellulose, chitosan or chitosan derivatives, which are, e.g., obtained by means of alkyl substitution or hydroxyalkyl substitution at the nitrogen and/or oxygen. Examples are methylcellulose, ethylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose, hydroxybutylmethylcellulose, celluloseacetate, cellulosepropionate, celluloseacetatebutyrate, celluloseacetatephthalate; carboxymethylcellulose, cellulosetriacetate or cellulosesulfate sodium salt. These materials are all designated in the following as "celluloses."

Suitable synthetic polymer blocks include polyphosphazenes, poly(vinylalcohols), polyamides, polyesteramides, poly(aminoacids), polyanhydrides, polycarbonates, polyacrylates, polyalkylenes, polyacrylamides, polyalkylenglycoles, polyalkylenoxides, polyalkylenterephthalates, polyorthoesters, polyvinylethers, polyvinylesters, polyvinylhalogenides, polyvinylpyrrolidones, polyesters, polylactide, polyglycolide, polysiloxanes, polyurethanes and copolymers thereof. Examples of suitable polyacrylate are poly(methylmethacrylate), poly(ethylmethacrylate), poly(butylmethacrylate), poly(isobutylmethacrylate), poly(hexylmethacrylate), poly(isodecylmethacrylate), poly(laurylmethacrylate), poly(phenylmethacrylate), poly(methylacrylate), poly(isopropylacrylate), poly(isobutylacrylate) or poly(octadecylacrylate). Suitable synthetic, biologically degradable polymer segments are polyhydroxyacids such as polylactide, polyglycolide and and copolymers thereof, poly-

(ethyleneterephthalate); poly(hydroxybuturic acid); poly-
(hydroxyvaleric acid); poly[lactide-co-(ϵ -caprolactone)];
poly[glycolide-co-(ϵ -caprolactone)]; polycarbonates, poly-
(aminoacids); poly(hydroxyalkanoates); polyanhydrides; poly-
5 orthoesters as well as mixtures and copolymers thereof.
Examples of polymer segments which are less readily
biologically degradable are poly(methacrylic acid),
poly(acrylic acid), polyamides, polyethylene, polypropylene,
polystyrene, polyvinylchloride, polyvinylphenol as well as
10 mixtures and copolymers thereof.

Compositions in accordance with present invention for the
treatment of hair comprise at least one of the above-mentioned
macromers or pre-polymers, which is suitable to be crosslinked
15 in order to provide shape-memory polymers, in an amount of
preferably from 0.01 to 25 weight %, more preferably of from
0.1 to 15 weight % in a suitable liquid medium. The
composition can be provided in the form of a solution,
dispersion, emulsion, suspension or latex. The liquid medium
20 is preferably cosmetically acceptable and physiologically
acceptable.

In a preferred embodiment of the present invention, the
composition comprises a mixture of (A) macromers which are
25 substituted with at least two reactive, crosslinkable groups,
and (B) macromers, which are substituted with only one reactive
group. Suitable additional macromers are, for example,
macromers of the following general formula:



wherein R designates a monovalent organic residue, A₃ designates a reactive, chemically crosslinkable group and -(X')_n designates a divalent, thermoplastic polymer segment or oligomer segment. A₃ preferably represents an acrylate group or a methacrylate group. The segment -(X')_n- preferably represents a polyalkyleneglycol, monoalkylethers thereof, or block copolymers thereof, wherein the alkylene groups preferably are ethylene or propylene groups and wherein the alkyl groups preferably comprise from 1 to 30 carbon atoms.

Particularly preferred are mixtures of (A) polyalkyleneglycoles or polycaprolactones having terminal ester groups comprising acrylic acid or methacrylic acid and (B) polyalkyleneglycol-monoalkylethers, having one terminal ester group comprising acrylic acid or methacrylic acid wherein the alkylene groups are preferably ethylene or propylene groups and the alkyl groups are preferably C₁- bis C₃₀-alkyl groups.

20

As component (A) the following are, e.g., suitable: poly(ε-caprolactone)-dimethacrylate, poly(DL-lactide)-dimethacrylate, poly(L-lactide-co-glycolide)-dimethacrylate, poly(ethyleneglycol)dimethacrylate, poly(propylene-glycol)dimethacrylate, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylate, poly(ethylenedipate)-dimethacrylate, hexamethylencarbonat-dimethacrylate.

25

Suitable as component (B) are, e.g., the following: poly-(ethyleneglycol)monoacrylate, poly(propyleneglycol)monoacrylate and monoalkylethers thereof.

- 5 The composition in accordance with present invention usually is present in the form of a solution or dispersion comprising a suitable solvent. Preferred are in particular aqueous, alcoholic or aqueous-alcoholic solvents. Suitable solvents are, e.g., aliphatic alcohols having from 1 to 4 carbon atoms
10 or a mixture of water with at least one of these alcohols. Other organic solvents can, however, also be employed, in particular linear or branched hydrocarbons, such as pentane, hexane, isopentane, cyclic hydrocarbons such as cyclopentane and cyclohexane, organic linear or cyclic ethers, such as
15 tetrahydrofuran (THF) or liquid organic esters, such as ethylacetate. Furthermore, solvents on the basis of silicone materials are suitable, in particular silicone oils on the basis of linear or cyclic polydimethylsiloxanes (dimethicone or Cyclomethicone). The solvents are preferably present in an
20 amount from 0,5 to 99 weight %, more preferably in an amount from 40 to 90 weight %.

- The compositions in accordance with present invention may comprise in addition from 0.01 to 25 weight % of at least one
25 hair fixative, hair coloring agent and/or hair cosmetic. Hair fixatives are in particular the known conventional film-forming hair fixative polymers. The film forming and hair fixative polymer may be of synthetic origin or of natural origin and may be of nonionic, cationic, anionic or amphoteric character.
- 30 Such a polymer additive, which can be present in an amount of

from 0.01 to 25 weight %, preferably 0.1 to 20 weight %, more preferably 0.5 to 15 weight %, may also comprise a mixture of more than one polymers, and this additive can be modified further with respect to the hair fixative properties by means of the addition of further polymers having a thickening effect. Film-forming, hair fixative polymers in accordance with present invention are polymers which are able, when employed in aqueous, alcoholic or aqueous-alcoholic solutions at a concentration of from 0.01 to 5%, to provide a polymer film on the hair in order to provide fixative properties.

As suitable, synthetic, nonionic, film-forming, hair fixative polymers, the hair treatment composition in accordance with present invention may comprise homo polymers of vinyl pyrrolidone, homopolymers of N-vinylformamide, copolymers of vinylpyrrolidone and vinylacetate, terpolymers of vinylpyrrolidone, vinylacetate and vinylpropionate, polyacrylamide, polyvinylalcohols, or polyethyleneglycols having a molecular weight of from 800 to 20.000 g/mol.

Suitable, synthetic, anionic, film-forming polymers are crotonic acid/vinylacetate copolymers and terpolymers of acrylic acid, ethylacrylate and N-t-butylacrylamide. Natural film-forming polymers or polymers obtained therefrom by means of chemical derivatization may also be employed in the hair treatment composition in accordance with present invention. In this respect low molecular chitosane having a molecular weight of from 30,000 to 70,000 g/mol or high molecular chitosane, derivatives of chitosane soluble in organic solvents, mixtures of oligosaccharides, monosaccharides, and disaccharides, China balsam resin, cellulose derivatives such as

- hydroxypropylcellulose having a molecular weight of from 30,000 to 50,000 g/mol, or shellac in its neutralized or unneutralized form are known as suitable. Amphoteric polymers can also be employed in the hair treatment composition in accordance with present invention. Suitable are, e.g., copolymers of octylacrylamide, t-butylaminoethylmethacrylate and two or more monomers selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid and simple esters thereof.
- Cationic polymers which can be used in accordance with present invention comprise copolymers of vinylpyrrolidones with quaternized derivatives of dialkylaminoacrylate and dialkylaminomethacrylate, such as, for example, the copolymer of vinylpyrrolidone and dimethylaminomethacrylate quaternized with diethylsulfate. Further cationic polymers are copolymers of vinylpyrrolidone with vinylimidazoliummethochloride, the terpolymer of dimethyldiallylammoniumchloride, sodiumacrylate and acrylamide, the terpolymer of vinylpyrrolidone, dimethylaminoethylmethacrylate and vinylcarprolactam, the quaternized ammonium salt, prepared from hydroxyethylcellulose and a trimethylammonium substituted epoxide, the vinylpyrrolidone and methacrylamidopropyltrimethylammoniumchloride and diguaternized polydimethylsiloxanes.
- The consistency of hair treatment compositions in accordance with present invention can be improved by means of the addition of thickeners. In this respect, homopolymers of acrylic acid having a molecular weight of 2,000,000 to 6,000,000 g/mol are suitable. Further copolymers of acrylic acid and acrylamide (sodium salt) having a molecular weight of from 2,000,000 to

6,000,000 g/mol, sclerotium gum and copolymers of acrylic acid and methacrylic acid are suitable.

A cosmetic composition in accordance with present invention can
5 be employed in the form of different formulations for different types of applications, e.g., as lotion, as spray lotion, as cream, as gel, as foam-gel, as aerosol spray, as non-aerosol spray, as aerosol foam, as non-aerosol foam, as o/w- or w/o-emulsion, as micro emulsion or as hair wax.

10

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of an aerosol spray, the composition comprises additionally from 15 to 85 weight %, preferably from 25 to 75 weight % of a propellant and the
15 composition is filled into a pressurized canister having a spray button. As propellants, lower alkanes, such as n-butane, isobutene and propane as well as mixtures thereof as well as dimethylether or fluorohydrocarbons, such as F 152a (1,1-difluoroethane) or F 134 (tetrafluoroethane) are suitable, as
20 well as propellants which are present at the pressures in question in gaseous forms such as N₂, N₂O and CO₂ as well as mixtures of the above-mentioned propellants.

When the hair treatment composition of the present invention is
25 provided in the form of a sprayable non-aerosol hair spray, the composition is sprayed by means of a suitable, mechanical spraying device. Spray devices of the mechanical type are devices which allow the spraying of a composition without using a propellant. Suitable mechanical spray devices are, e.g.,

spray pumps or elastic containers provided with a spray valve, into which the cosmetic composition in accordance with present invention is filled under pressure, whereby the elastic container is expanded and wherein the cosmetic composition is
5 continuously discharged if the valve is open, due to the contraction of the elastic container.

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair foam (mousse), the
10 composition comprises at least one conventional foaming agent known in the art for this purpose. The composition is foamed with or without the aid of propellants or chemical propellants and the foam may be applied to the hair and may remain in the hair without the need of rinsing the hair. A product in
15 accordance with present invention comprises as additional component a device for the provision of a foam of the composition. Devices for providing a foam are devices which allow the provision of a foam starting from a liquid, with or without the use of a propellant. Suitable mechanical foaming
20 devices are, e.g., usual foam pumps, or usual aerosol foaming heads.

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair gel, it comprises
25 at least one gel forming substance in an amount of preferably from 0.05 to 10, more preferably from 0.1 to 2 weight %. The viscosity of the gel preferably amounts to from 100 bis 50,000 mm^2/s , more preferably 1,000 bis 15,000 mm^2/s at 25°C,

measured as dynamic viscosity using a Bohlin Rheometer CS, measurement body C25 using a shear velocity of 50 s^{-1} .

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair wax, it comprises additionally water-soluble fatty substances or waxy substances, or substances which provide the composition with a waxy consistence, in an amount of preferably 0.5 bis 30 weight %. Suitable water unsoluble substances are, for example, emulgators having a HLB-value of below 7, silicone oils, silicone waxes, wax materials (e.g., waxy alcohols, waxy acids, waxy esters, as well as natural waxes such as beeswax, Carnauba wax, etc.), fatty alcohols, fatty acids, fatty acid esters or high molecular polyethyleneglycols having a molecular weight of from 800 bis 20,000, preferably from 2,000 to 10,000 g/mol.

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair lotion, it is present as a substantially non-viscous or low viscosity, flowable solution, dispersion or emulsion comprising a content of at least 10 weight %, preferably 20 to 95 weight % of a cosmetically acceptable alcohol. As alcohols, the usual alcohols used for cosmetic purposes can be named, in particular the lower C1 to C4 alcohols such as ethanol and isopropanol.

25

When the hair treatment composition of the present invention is present in the form of a hair cream, it is preferably provided in the form of an emulsion and it either comprises additional viscosity providing components in an amount of from 0.1 to 10

weight % or the required viscosity and creamy consistency is obtained by means of micelle formation using suitable emulsifiers, fatty acids, fatty alcohols, waxes, etc.

- 5 In a preferred embodiment the composition in accordance with present invention is provided in a form enabling, at the same time, the impression of a recallable hairdo as well as providing hair coloration. The composition is then formulated as coloring hair treatment composition, e.g., as coloring
- 10 fixative, coloring cream, coloring foam, etc. It comprises at least one coloring component. The coloring component may be an organic dye, in particular direct dyes or it may be an inorganic pigment.
- 15 The total amount of coloring agent amounts in the composition in accordance with present invention to about 0.01 to 7 weight %, preferably about 0.2 to 4 weight %. Suitable direct colorants to be used in the composition in accordance with present invention are, e.g., triphenylmethane colorants,
- 20 aromatic nitro colorants, azo colorants, quinone colorants, cationic or anionic colorants. Suitable are the following:

Nitro dyes (blue):

- 1,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene, 1-(2-hydroxy-
- 25 ethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzene (HC Blue No. 2), 1-amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzene (HC Violet No. 1), 4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene-hydrochloride (HC Blue No. 12), 4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxy-
- 30 ethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-di-

hydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene-hydrochloride (HC Blue No. 9), 1-(3-hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Violet No. 2), 1-methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Blue No. 6), 2-((4-amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoic acid (HC Blue No. 13), 1-(2-aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene, 4-(di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzene.

Nitro dyes (red):

1-amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Red No. 7), 2-amino-4,6-dinitro-phenene, 1,4-diamino-2-nitrobenzene (CI76070), 4-amino-2-nitro-diphenylamine (HC Red No. 1), 1-amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene-hydrochloride (HC Red No. 13), 1-amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene, 4-amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Red No. 3), 4-((2-hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzene, 1-amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzene, 1-amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzene, 4-amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzene, 4-amino-3-nitrophenene, 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenene, 4-[(2-nitrophenyl)amino]phenene (HC Orange No. 1), 1-[(2-aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzene (HC Orange No. 2), 4-(2,3-dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Orange No. 3), 1-amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Red No. 10), 5-chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Red No. 11), 2-[(2-hydroxyethyl)amino]-4,6-

dinitro-phenene, 4-ethylamino-3-nitrobenzoic acid, 2-[(4-amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoic acid, 2-chlor-6-ethylamino-4-nitrophenene, 2-amino-6-chlor-4-nitrophenene, 4-[(3-hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenene, 2,5-diamino-6-nitro-
 5 pyridine, 6-amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridine, 3-amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridine, 3-amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridine, 3-((2-hydroxyethyl)amino)-6-(methylamino)-2-nitropyridine, 3-amino-6-(methylamino)-2-nitropyridine, 6-(ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridine, 1,2,3,4-tetrahydro-6-nitrochinoxaline, 7-amino-
 10 3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

Nitro dyes (yellow):

1,2-diamino-4-nitrobenzene (CI76020), 1-amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzene (HC Yellow No. 5), 1-(2-hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzene (HC Yellow No. 4), 1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Yellow No. 2), 2-(di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenene, 2-[(2-hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzene, 2-amino-3-nitrophenene, 1-amino-2-methyl-6-nitrobenzene, 1-(2-hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzene, 2,3-(dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzene, 2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenene (HC Yellow No. 11), 3-[(2-aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzene-hydrochloride (HC Yellow No.9), 1-[(2-
 25 Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzene, 4-[(2,3-dihydroxypropyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzene (HC Yellow No. 6), 1-chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzene (HC Yellow No. 10), 1-amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzene, 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methyl-
 30 benzene, 1-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzene (HC

Yellow No. 12), 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-tri-
 fluormethyl-benzene (HC Yellow No. 13), 4-[(2-hydroxyethyl)-
 amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-
 hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamide (HC Yellow No. 15) 3-((2-
 5 hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzene, 4-chlor-3-((2-
 hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzene.

Quinone dyes:

1,4-di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthraquinone, 1,4-
 10 di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthraquinone (CI61545, Disperse
 Blue 23), 1-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-
 anthraquinone (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-
 aminoethyl)amino]-9,10-anthraquinone (HC Orange No. 5), 1-
 amino-4-hydroxy-9,10-anthraquinone (CI60710, Disperse Red 15),
 15 1-hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthraquinone,
 7-beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-
 3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarboxylic acid (CI75470,
 Natural Red 4), 1-[(3-aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-
 anthraquinone (HC Blue No. 8), 1-[(3-aminopropyl)amino]-9,10-
 20 anthraquinone (HC Red No. 8), 1,4-diamino-2-methoxy-9,10-
 anthraquinone (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No.
 26), 1,4-dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-
 anthraquinone (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No.
 69), 1,4-diamino-9,10-anthraquinone (CI61100, Disperse Violet
 25 No. 1), 1-amino-4-(methylamino)-9,10-anthraquinone (CI61105,
 Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-hydroxy-3-
 methoxy-1,4-naphthoquinone, 2,5-dihydroxy-1,4-naphthoquinone,
 2-hydroxy-3-methyl-1,4-naphthoquinone, N-(6-((3-chlor-4-
 (methylamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-
 30 yl)urea (HC Red No. 9), 2-((4-(di(2-hydroxyethyl)amino)-

- phenyl) amino)-5-((2-hydroxyethyl) amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 4-((5-((2-hydroxyethyl) amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl) imino)-4,5-dihydro-5-((2-hydroxyethyl) imino)-1-methyl-1H-pyrazol-sulfate(1:1),hydrate(1:1).
- 10 Basic dyes:
- 9-(dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chloride (CI51175; Basic Blue No. 6), di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethyl-amino)naphthyl]carbenium-chloride (CI42595; Basic Blue No. 7), di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)carbenium-chloride (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chloride (CI52015 Basic Blue No. 9), di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chloride (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(ethyl(2-hydroxyethyl) amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfate (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl) amino]-1(4H)-naphthalinon-chloride (CI56059; Basic Blue No. 99), bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chloride (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chloride (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chloride (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoic acidchloride (CI45170; Basic Violet No. 10), di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbeniumchloride (CI42510 Basic Violet No. 14),

1,3-bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol
 (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-aminophenyl)azo]-7-(tri-
 methylammonio)-2-naphthol-chloride (CI12250; Basic Brown No.
 16), 3-[(4-amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethyl-
 5 benzeneaminiumchloride (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-
 amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-
 chloride, 1-[(4-amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-
 2-naphthol-chloride (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-diamino-
 2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chloride (CI50240; Basic Red
 10 No. 2), 1,4-dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-
 triazolium-chloride (CI11055; Basic Red No. 22), 2-hydroxy-1-
 [(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chloride
 (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-
 dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-
 15 chloride (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-methyl-1-phenyl-4-
 [(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-one-chloride
 (CI12719; Basic Yellow No. 57), di[4-
 (dimethylamino)phenyl]iminomethan-hydrochloride (CI41000; Basic
 Yellow No. 2), bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-
 20 hydrogensulfate (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), di(4-
 (dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No.
 4), 1-(2-morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthraquinone-
 methylsulfate, 1-[(3-(dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-
 (methylamino)-9,10-anthraquinone-chloride.

25

Neutral azo dyes:

1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-
 benzene (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[di(2-hydroxy-
 ethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzene (Disperse Black No.
 30 9), 4-[(4-aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-

methylbenzene (HC Yellow No. 7), 2,6-diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridine, 2-[(4-(acetylamino)phenyl)azo]-4-methylphenene (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

5 Acidic dyes:

- 6-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalene-sulfonic acid-disodium salt (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-dinitro-1-naphthol-7-sulfonic acid-disodium salt (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dione-2-yl)chinoline-x,x-sulfonic acid (mixture of mono- and disulfonic acid) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carboxylic acid-trisodium salt (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-one (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-[(4-amino-3-sulfo-phenyl)azo]benzenesulfonic acid-disodium salt (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzenesulfonic acid-sodium salt (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-dihydroxyphenyl)azo]-benzenesulfonic acid monosodium salt (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzenesulfonic acid-sodium salt (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzenesulfonic acid-sodium salt (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalene-sulfonic acid-disodium salt (CI14720; Acid Red No. 14), 4-hydroxy-3-[(2-methoxyphenyl)azo]-1-naphthalene-sulfonic acid-monosodium salt (CI14710; Acid Red No. 4), 6-hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalene-disulfonic acid-trisodium salt (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-

hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthaline-disulfonic acid-trisodium salt (CI16185; Acid Red No. 27), 8-amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthaline-disulfonic acid-disodium salt (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(acetylamino)-4-hydroxy-3-
5 [(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthaline-disulfonic acid-disodium salt (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoic acid-disodium salt (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxide, internal
10 salt, Sodium salt (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonic acid-disodium salt (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-disodium salt (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-tetrabrom-
15 4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-disodium salt (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-disodium salt (CI45425; Acid Red No. 95), 2-hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzenesulfonic acid-monosodium salt (CI15685; Acid Red
20 No. 184), (2-sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-disodium salt betaine (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthraquinone-disodium
25 salt (CI 61570; Acid Green No. 25), bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-internal salt monosodium salt (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-internal salt, sodium salt (2:1)
30 (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), bis[4-

- (diethylamino)phenyl] (5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-internal salt, calcium salt (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthraquinone-2-sulfonic acid-sodium salt (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-amino-4-
- 5 (phenylamino)-9,10-anthraquinone-2-sulfonic acid (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonic acid-disodium salt (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfo-
- 10 phenyl)amino]xanthylum-internal salt, monosodium salt (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthraquinone-sodium salt (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfone (CI10410;
- 15 Acid Brown No. 13), 5-amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalene-disulfonic acid disodium salt (CI20470; Acid Black No. 1), 3-hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalene-sulfonic acid-chromium complex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-dimethyl-5-
- 20 sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalene-sulfonic acid-disodium salt (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalene-disulfonic acid-tetrasodium salt (CI28440; Food Black No. 1), 3-hydroxy-4-
- 25 (3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalene-1-sulfonic acid-sodium salt, chromium complex (Acid Red No. 195).

Further colorants known for the purpose of hair coloration, which may be contained in the coloring composition in accordance with the present invention are disclosed in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience
5 Publishers Inc., New York (1957), page 503 and onwards, as well as H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Volume 3 (1973), page 388 and onwards and K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2nd Edition (1989), pages 782-815.

10

Suitable hair coloring pigments are substantially insoluble colorants in the medium employed in the composition of the present invention and these pigments may be inorganic or organic. Inorganic-organic mixed pigments are also suitable.
15 The pigments are preferably not nanopigments. The preferred particle size is from 1 to 200 μm , preferably 3 to 150 μm , more preferably 10 to 100 μm . Preferred are inorganic pigments. The inorganic pigments may be of natural origin, and may for example be prepared from chalk, ochre, umbra, green earth,
20 burnt terra di sienna or graphite. The pigments may be white pigments, such as titanium dioxide or zinc oxide, they may be black pigments, such as iron oxide black, they may be colored pigments, such as ultra marine or iron oxide red, they may be gloss pigments, metallic effect pigments, pearlescent pigments
25 as well as fluorescent or phosphorescent pigments, although preferably at least one pigment is a colored pigment, i.e. a non-white pigment. Suitable are metal oxides, metal hydroxides and metal oxide hydrates, mixed phase pigments, sulphur-containing silicates, metal sulphides, complex metal cyanides,
30 metal sulphates, metal chromates and metal molybdates as well

as the metals themselves (bronze pigments). Suitable are in particular titanium dioxide (CI 77891), black iron oxide (CI 77499), yellow iron oxide (CI 77492), red and brown iron oxide (CI 77491), manganese violet (CI 77742), ultramarine (sodium-
5 aluminium sulfosilicates, CI 77007, pigment blue 2), chromium oxide hydrate (CI 77289), iron blue (ferric ferrocyanide, CI 77510), carmine (cochineal). In particular preferred are pigments on the basis of mica or laminated silica minerals which are coated with a metal oxide or a metal oxychloride,
10 such as titanium dioxide or bismuth oxychloride, as well as additional coloring components, such as iron oxides, iron blue, ultramarine, carmine, etc., wherein the color is determined by means of the variation of the layer thickness. Such pigments are for example sold under the trade names Rona®, Colorona®,
15 Dichrona® and Timiron® of the Company Merck, Germany. Organic pigments are for example the natural pigments sepia, gummigutt, bone coal, cassel brown, indigo, chlorophyll and other plant pigments. Synthetic organic pigments are for example azo pigments, anthraquinoid pigments, indigoid pigments, dioxazine
20 pigments, chinacridone pigments, phthalocyanine pigments, isoindolinone pigments, perylene pigments, perinone pigments, metal complex pigments, alkali blue pigments and diketopyrrolopyrrol pigments.

25 The hair treatment composition in accordance with the present invention preferably comprises additionally at least one hair cosmetic in an amount of from 0.01 to 10, more preferably of from 0.05 to 5 weight %. Preferred hair cosmetics are silicone compounds as well as cationic compounds, which possess due to
30 cationic groups or groups which can be rendered cationic, in

particular primary, secondary, tertiary or quaternary amine groups, a substantivity to human hair. Suitable cationic compounds are selected among cationic surfactants, betainic, amphoteric surfactants, cationic polymers, silicone compounds
 5 having a cationic group or groups which can be rendered cationic, cationic derivatized proteins or protein hydrolyzates and betain.

Suitable silicone compounds are for example
 10 polydimethylsiloxane (INCI: Dimethicone), α -hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylene (INCI: Dimethiconol), cyclic dimethylpolysiloxane (INCI: cyclomethicone), trimethyl(octadecyloxy)silane (INCI: stearoxytrimethylsilane), dimethylsiloxane/glycol copolymer (INCI: dimethicone copolyol),
 15 dimethylsiloxane/aminoalkylsiloxane copolymer having terminal hydroxy groups (INCI: amodimethicone), monomethylpolysiloxane having lauryl side chains and terminal polyoxyethylene chains and/or polyoxypropylene chains (INCI: lauryl methicone copolyol), dimethylsiloxane/glycol copolymer acetate (INCI:
 20 dimethiconcopolyol acetate), dimethylsiloxane/aminoalkylsiloxane copolymer having terminal trimethylsilyl groups (INCI: trimethylsilylamodimethicone). Preferred silicone polymers are dimethicone, cyclomethicone and dimethiconole. Mixtures of silicone polymers are also
 25 suitable, for example a mixture of dimethicone and dimethiconol. The designations provided in brackets correspond to the nomenclature in accordance with INCI (International Cosmetic Ingredients), which is employed for the designation of cosmetically relative active ingredients and additives.

Usually further known cosmetic additives may be added to the hair treatment composition in accordance with the present invention, for example non-fixative non-ionic polymers, such as
5 polyethylene glycols, non-fixative, anionic and natural polymers as well as mixtures thereof, in amounts of preferably from 0.01 to 50 weight %. Perfume oils in amount of from 0.01 to 5 weight %, opacifier such as ethyleneglycoldistearate in an amount of from 0.01 to 5 weight %, surfactants or emulsifiers
10 selected from the classes of anionic, cationic, amphoteric or non-ionic surfactants, such as fatty alcohol sulfates, ethoxylated fatty alcohols, fatty acid alcanolamides, such as esters of hydrated fatty acids from rizinus oil, in an amount of from 0.1 to 30 weight %, as well as moisturizers, dye
15 receptivity improving agents, light protective agents, anti-oxidative agents as well as preservatives in amounts of from 0.01 to 10 weight % may be added.

Figure 1 shows schematically the method for the provision of a
20 recallable, permanent hairdo. A strand of hair is wound onto a curler (bobbin) and a solution in accordance with the present invention comprising a cross-linkable macromer is sprayed thereon. By irradiation with a suitable source of energy, for example a UV lamp, the desired permanent shade is fixed.
25 Subsequently the curler is removed.

Figure 2 shows the deformation of a permanent hairdo and the recovery of the permanent shape starting from the temporary shape. The hair curl in the permanent shape possesses a length

l_0 . The curl in the deformed shape has a length l_1 . The curl in the recovered shape has a length l_2 . The degree of re-attaining the permanent shape (recovery) can be calculated as follows: $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$.

5

As measure for the evaluation of the shape memory property of a composition the memory factor may be employed, which considers the transformation ability of a permanent hairdo into a temporary shape (shaping factor) as well as the recovery attainability of the permanent form starting from the temporary form (recovery factor, degree of recovery). If one starts with the consideration from an even strand of hair onto which a curly shape has been impressed as permanent shape and onto which, subsequently, a second, even shape has been impressed as temporary shape, the shaping factor can be determined in accordance with the following criterion:

20

| Degree of evenness | Shaping factor |
|---|----------------|
| Strong curl from the hairline to the end of hair | 0 |
| Lesser degree of curliness from the hairline to the end of hair | 1 |
| Hairline even, end of hair in the form of a curl | 2 |
| Hairline even, slight curvature at the end of hair | 3 |
| Even from the end of hairline to the end of hair | 4 |

The recovery factor can be determined in accordance with the following criterion:

| Degree of recovery of the permanent shape | Recovery factor |
|---|-----------------|
| 0% | 0 |
| 30% | 1 |
| 40% | 2 |
| 50% | 3 |
| 60% | 4 |
| 75% | 5 |
| 100% | 6 |

5

The memory factor M can be calculated using the shaping factor F, the maximum shaping factor F=4, the recovery factor r and the maximum recovery factor R=6 in accordance with the following equation

10

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

15

The memory factor should ideally be not below 25, preferably the factor should be between 25 and 33.3, more preferred between 37 and 100.

The following examples are intended to illustrate the subject matter of the present invention further.

Examples

Example 1: Hair treatment using a thermoset shape memory polymer

| | |
|---|----------|
| | A |
| Poly(ϵ -caprolactone dimethacrylate ¹⁾) | 2 g |
| THF | Ad 100 g |

1) Prepared in accordance with Example 2 of WO 99/42147

5

Onto even hair strands having each a length of 19 cm approximately 1 g of the composition are applied. The strands are wound on curlers and dried. Subsequently the strands are warmed to about 65 to 70°C and a photochemical cross-linking reaction is carried out (UV light, Hg-lamp). After cross-linking and cooling to room temperature the curlers are removed. The curls (impressed permanent shape) had a length of 8 cm.

10

15 In order to simulate a deformation by means of cold shaping the curls were subjected to a load of 25 g and were let to hang at room temperature for a) 1 hour, b) 2 hours and 3) 3 hours. The length of the curls after deformation were a) 10 cm, b) 10 cm and c) 11.2 cm.

20

After removal of the weights the strands were heated to about 65 to 70°C. The curls retracted spontaneously to lengths of a) 8 cm, b) 8 cm and c) 8.3 cm. This corresponds to a degree of recovery of the impressed hairdo of a) 100%, b) 100% and c) 91%. The degree of recovery (Recovery) can be calculated (see Figure 2) as follows:

25

$$\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$$

In order to impress a second hairdo (temporary shape) a wavy
 5 strand (curl) of a length of 3.2 cm was warmed to 70°C and
 stretched to the initial, complete length of 6.3 cm.
 Subsequently the strand was cooled. Upon heating to about 65
 to 70°C the curl spontaneously retracted to a length of 3.9 cm.
 This corresponds to a degree of recovery of the impressed
 10 hairdo (shape) of 77%.

Examples 2 to 31: Hair treatment using a shape memory polymer

Compositions were prepared comprising each 2 weight % macromer
 15 in a mixture of ethanol and water (50/50) employing the
 following macromers and macromer mixtures in the indicated
 weight ratios.

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------------|-----|------|-----|------|----|------|----|------|
| PEG(4k)- DMA | 100 | 100 | | | | | | |
| PEG(8k)- DMA | | | 100 | 100 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| PPG- (475)- MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| initiator | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN |

| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|-------------------|----|------|----|------|----|------|----|------|
| PEG(8k) - DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| PEG- (526) -MA | 30 | 30 | 20 | 20 | | | | |
| PPG- (430) -MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| initiator | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN |

| | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
|--------------------------|----|------|----|------|----|------|----|------|
| PEG(8k) - DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| NOO- PPG(400) - MA | 30 | 30 | 20 | 20 | | | | |
| MeO- PEG(300) - MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| initiator | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN |

| | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
|--------------------------|----|----|----|----|-----|-----|
| PEG(8k) - DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | | |
| MeO- PPG(200) - MA | 30 | 30 | 20 | 20 | | |
| PEG(10k) - | | | | | 100 | 100 |

| | | | | | | |
|-----------|---|------|---|------|---|------|
| DMA | | | | | | |
| Initiator | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN |

Application of compositions 2 to 31 was carried out as explained in Example 1. The results obtained were comparable.

5 Examples 32 to 41: Hair treatment using shape memory polymers

Compositions were prepared comprising each 2 weight % macromer in THF using the following macromers and macromer mixtures in the weight ratios as indicated:

10

| | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 |
|---------------------------|-----|------|-----|------|----|------|----|------|----|------|
| PLGA (7k) - DMA | 100 | 100 | | | | | | | | |
| PCL (10k) - DMA | | | 100 | 100 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| NoO- PPG (400) - MA | | | | | 30 | 30 | | | | |
| NoO- PPG (475) - MA | | | | | | | 30 | 30 | | |
| PEG (526) - MA | | | | | | | | | 30 | 30 |
| initiator | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN | - | AIBN |

The application of compositions 32 to 41 was carried out as disclosed in Example 1. The results obtained were comparable.

Example 42: Hair treatment using shape memory polymer

A composition was prepared comprising 2 weight % PLGA(7k)-DMA
 5 macromer in ethylacetate and this composition was applied on
 hair. After the hair has been brought into the desired shape
 this shape was fixed by means of irradiation with UV light.

The preparation of the macromers employed in Examples 2 to 42
 10 was carried out on the basis of the disclosure in WO 99/42147.

The abbreviations as used in the examples to designate the
 following materials:

PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA: poly(ethylene-glycol)-
 15 dimethacrylate

PPG-(475)-MA, PPG-(430)-MA: poly(propylene-glycol)-
 methacrylate

PEG-(526)-MA poly(ethylene-glycol)-methacrylate

NoO-PPG(400)-MA, NoO-PPG(475)-MA: nonyl-poly(propylene-glycol)-
 20 methacrylate

MeO-PEG-(300)-MA: methyl-poly(ethylene-glycol)-methacrylate

MeO-PPG(200)-MA: methyl-poly(propylene-glycol)-methacrylate

PLGA(7k)-DMA: poly(L-lactide-co-glycolide)-dimethacrylate

PCl(10k)-DMA: poly(ϵ -caprolactone)-dimethacrylate

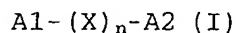
25

CLAIMS

1. Method for hair treatment, comprising the steps of
 - applying a composition which comprises at least one
5 cross-linkable macromer, which forms after crosslinking
a shape-memory polymer, onto hair, wherein the macromer
 - a) comprises cross-linkable segments, which are
cross-linkable by means of chemical bonds, and
 - b) thermoplastic segments, which are not chemically
10 cross-linkable,
 - previously, at the same time or subsequently bringing
the hair into a desired (permanent) shape, and,
 - subsequently fixing the shape by means of chemical
cross-linking of the macromer in order to form the
15 shape-memory polymer,wherein the shape-memory polymer possesses at least one
transition temperature T_{trans} .
2. Method for hair treatment, wherein
 - 20 - a hairdo (permanent shape) programmed in accordance
with the method according to claim 1 is heated to a
temperature above T_{trans} ,
 - the hair is brought into a second (temporary) shape,
and
 - 25 - the second shape is fixed by means of cooling to a
temperature below T_{trans} .
3. Method for the recovery of a programmed hairdo (permanent
shape) obtained in accordance with the process of claim 1,

wherein a hairdo in a temporary shape according to claim 2 or a hairdo deformed by means of cold forming, is heated to a temperature above T_{trans} .

- 5 4. Method in accordance with any of the preceeding claims, wherein the cross-linkable macromer is selected among compounds having the general formula



10 Wherein A1 and A2 represent a reactive, chemically cross-linkable group and wherein $-(X)_n-$ represents a divalent, thermoplastic polymer segment or oligomer segment.

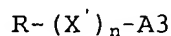
- 15 5. Method according to claim 4, wherein the cross-linkable macromer is selected from polyesters, oligoesters, polyalkylene-glycols, oligoalkylene-glycols, polyalkylene carbonates and oligoalkylene carbonates substituted with at least two acrylate groups or methacrylate groups.

- 20 6. Method in accordance with claim 5, wherein the cross-linkable macromer is selected among poly(ϵ -caprolactone)-dimethacrylate, poly(DL-lactide)-dimethacrylate, poly(L-lactide-co-glycolide)-dimethacrylate, poly(ethylene-glycol)dimethacrylate, poly(propylene-glycol)dimethacrylate, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylate, poly(ethylenedipate)-dimethacrylate and
25 hexamethylenecarbonatedimethacrylate.

7. Method in accordance with any of the preceding claims, wherein the composition comprises in addition a macromer

having only one chemically reactive group, provided at the terminal or at a side chain.

8. Method in accordance with claim 7, characterized in that
5 the additional macromer is selected among compounds of the following general formula



- wherein R represents a monovalent organic residue, A3 represents a reactive, chemically cross-linkable group and
10 wherein $-(X')_n-$ represents a divalent, thermoplastic polymer segment or oligomer segment.

9. Method in accordance with claim 8, wherein the additional
15 macromer is selected among polyalkylene-glycols substituted with one acrylate group or methacrylate group and monoalkylethers thereof as well as block copolymers thereof.

10. Method in accordance with claim 9, wherein the additional
20 macromer substituted with only one chemically reactive group is selected among poly(ethylene-glycols)monoacrylate, poly(propylene-glycol)monoacrylate and monoalkylethers thereof.

- 25 11. Cosmetic composition comprising in a cosmetically suitable medium at least one macromer which is cross-linkable to a shape-memory polymer, wherein the shape-memory polymer possesses at least one transition temperature T_{trans} and wherein the macromer comprises

- a) cross-linkable segments which are cross-linkable by means of chemical bonds, and
- b) thermoplastic segments, which are not chemically cross-linkable.

5

12. Composition in accordance with claim 11, wherein the cross-linkable macromer is contained in an amount of from 0.01 to 25 weight %.

10

13. Composition in accordance with any of claims 11 to 12, wherein in addition 0.01 to 25 weight % of at least one additional macromer with only one terminal or side chain chemically reactive group and/or at least one active principle, selected from hair cosmetics, hair fixatives and hair coloring agents is contained.

15

14. Cosmetic composition comprising a composition in accordance with any of claims 11 to 13, characterized in that it is provided in the form of a lotion, a spray lotion, a cream, a gel, a foam gel, an aerosol spray, a non-aerosol spray, an aerosol foam, a non-aerosol foam, a O/W-emulsion or W/O-emulsion, a macro emulsion or a hair wax.

20

25 15. Use of macromers which are cross-linkable to shape-memory polymers for the treatment of hair, wherein the macromer comprises

- a) cross-linkable segments, which are cross-linkable by means of chemical bonds, and

b) thermoplastic segments, which are not chemically cross-linkable,

wherein the shape-memory polymers do possess at least one transition temperature T_{trans} .

Abstract

A method for the provision of a recallable hair transformation using shape-memory polymers is disclosed. In this respect a composition which comprises a macromer or prepolymer which is cross-linkable to a shape-memory polymer is applied onto the hair and the hair is brought into a defined (permanent) shape and subsequently the permanent shape is fixed by means of the chemical cross-linking of the macromer or prepolymer under formation of the shape-memory polymer. The macromer or prepolymer contains segments which are cross-linkable by means of chemical bonds as well as thermoplastic segments which are not chemically cross-linkable. The shape-memory polymers do possess at least one transition temperature T_{Trans} . In addition to the permanent shape of a hairdo a second (temporary) shape can be impressed. Furthermore, disclosed is a method for the recovery of a previously programmed, permanent shape of a hairdo, which has been temporarily brought into a temporary form or which has been deformed in a different manner.

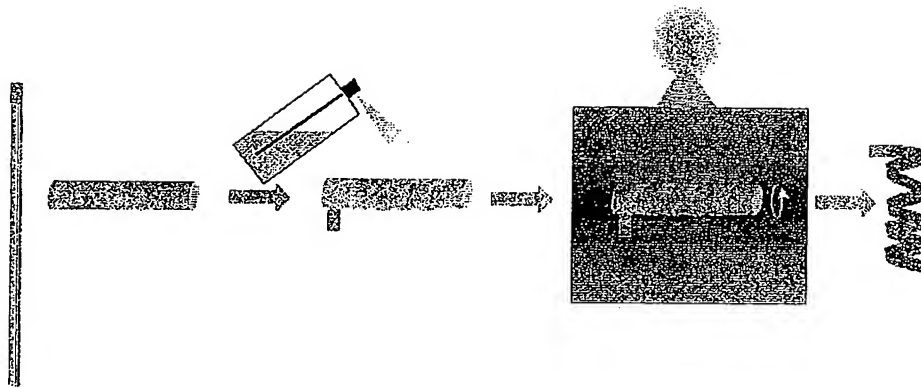
20

25

5

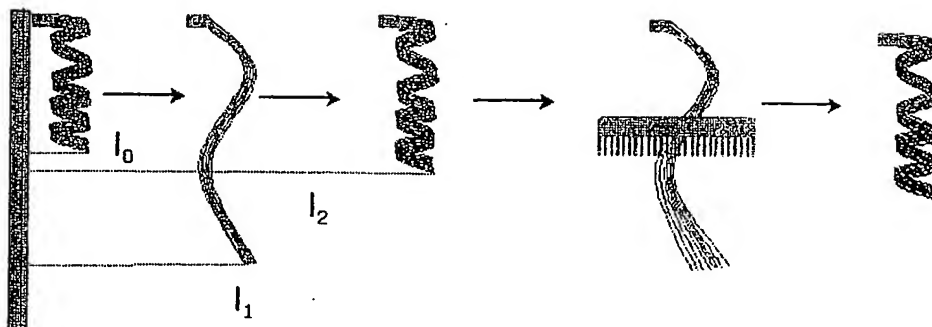
Figur 1:

10



Figur 2:

15



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084491 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/06**

Muehlgraben 5, 64404 Bickenbach (DE). **UHL, Stefan**
[DE/DE]; Pulverhäuser Weg 82, 64295 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03735

(74) **Anwälte: HAMMER, Jens** usw.; Grünecker, Kinkeldey,
Stockmair & Schwanhäusser, Maximilianstrasse 58, 80538
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2003 (10.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 858.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MNEMOSCIENCE GMBH** [DE/DE]; Paulwelstr.
19, 52074 Aachen (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): LENDLEIN, An-
dreas** [DE/DE]; Sundgauerstr. 142, 14167 Berlin (DE).
GRASSER, Werner [DE/DE]; Templergraben 29, 52062
Aachen (DE). **KRATZ, Karl** [DE/DE]; Pestalozzistrasse
11, 41236 Mönchengladbach (DE). **KRAUSE, Thomas**
[DE/DE]; Eberstädter Kirchstrasse 16, 64297 Darmstadt
(DE). **KALBFLEISCH, Axel** [DE/DE]; Am Kaiser-
schlag 80, 64295 Darmstadt (DE). **LANG, Günther**
[DE/DE]; Auf der Roten Erde 10, 64354 Reinheim (DE).
ALLWOHN, Jürgen [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 65558
Burgschwalbach (DE). **BURGHaus, Johannes** [DE/DE];
Raibacher Tal 21, 64823 Gross-Umstadt (DE). **SENDEL-
BACH, Gerhard** [DE/DE]; Robert-Koch-Str. 22, 64297
Darmstadt (DE). **MATTINGER, Detlef** [DE/DE]; Am

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR TREATING HAIR WITH FORM MEMORY POLYMERS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HAARBEHANDLUNG MIT FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN

(57) **Abstract:** A method for achieving a reproducible hair shaping using form memory polymers is disclosed. A composition comprising a macromer or pre-polymer which may be cross-linked to give a form memory polymer is applied to the hair, the hair is shaped in a particular (permanent) form and the permanent form fixed by means of chemical cross-linking of the macromer or pre-polymer to generate a form memory polymer. The macromers or pre-polymers comprise regions which may be cross-linked by means of chemical bonds and non-chemically cross-linkable thermoplastic regions. The form memory polymers have at least one transition temperature T_{trans} . In addition to the permanent hair style a second (temporary) style can also be generated. Furthermore a method is disclosed for the reproduction of a previously programmed permanent hair style which has been transiently transformed into a temporary form or otherwise misshapen.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung, welche ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer bzw. Prepolymer enthält, auf das Haar aufgebracht, das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschliessend wird die permanente Form durch chemische Vernetzung des Makromers bzw. Prepolymers unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers fixiert. Die Makromere oder Prepolymere enthalten durch chemische Bindungen vernetzbare Bereiche sowie nicht chemisch vernetzbare thermoplastische Bereiche. Die Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Zusätzlich zu der permanenten Frisurenform kann eine zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor programmierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.

WO 03/084491 A1

Verfahren zur Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von
5 Formgedächtnispolymeren.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel
10 unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und
15 Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder
20 verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische
25 Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform
30 ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung

entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten.

Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von T_g die

Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter T_g fixiert. Bei

erneutem erwärmen oberhalb T_g erweicht das Polymer und eine neue

- 5 Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

- 10 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu
- 15 stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu
- 20 einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor
- 25 erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- 30 - eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
- a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,

- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- 5 - anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das
- 15 Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
- 20 Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt.

- 25 Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer
- 30 zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem

- ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhandenen Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher
- 5 Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt
- 10 mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.
- 15 Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische
- 20 Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die
- 25 Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann
- 30 gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Hierbei kann es sich um eine

Schmelztemperatur T_m oder um eine Glasübergangstemperatur T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise
5 mindestens 20. Die Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten
10 Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

10 Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch
15 vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders
20 bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

25 Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können. Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147
30 beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer Übergangstemperatur T_{trans} sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und

Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei über- oder unterschreiten der T_{trans} . Das Verhältnis der

5 Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden: Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende

10 Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven

15 Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die

20 jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus

25 mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen

30 Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen, welche dem vernetzten Formgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur T_{trans} und geeignete Elastizitätsmodule ober- und unterhalb von T_{trans} verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder

anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und $-(X)_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Das Segment $(X)_n$ steht vorzugsweise für
 10 Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly(ϵ -caprolactone),
 15 Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder
 20 Methacrylaten substituiert sind.

Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln.
 25 Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginate, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly(β -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind
 30 auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polymere sind z.B. Cellulose-derivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Cellu-

loseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulose-triacetat oder Cellulosesulfat Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

10

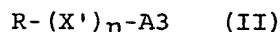
Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinylalkohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat), Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly(octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat); Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-co-(ϵ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-(ϵ -caprolacton)]; Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,

30

Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

- Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung
- 5 enthalten mindestens eines der oben genannten, zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere oder Prepolymere in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten flüssigen Medium. Die Zusammensetzung kann als Lösung, Dispersion, Emulsion,
- 10 Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige Medium ist vorzugsweise kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Mischung aus (A) Makromeren die mit
- 15 mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (B) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



- 20 wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A₃ für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')_n- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A₃ ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das Segment (X')_n steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren
- 25 Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A) endständig an beiden Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten
- 30 Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C₁- bis C₃₀-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A)

sind z.B. geeignet: Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylen-glykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat,
5 Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

- 10 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit
15 einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran
20 (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99
25 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

30

Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen,

anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren
5 Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-
10 alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haar-
15 behandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000
20 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte
25 Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden,
30 chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden.

Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern.

Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt

- 5 werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymerisat
- 10 des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit
- 15 Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternäre Polydimethylsiloxane.

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann

- 20 durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum
- 25 und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form

- 30 einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind

5 niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N₂, N₂O und CO₂ sowie Gemische der vorstehend

10 genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung

15 versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener

20 elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

25 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln

30 verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer

Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

5

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s⁻¹.

10

15

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

20

25

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise

30

verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

5 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in
10 üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das
15 Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehnde Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

20

Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe,
25 aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe. Geeignet sind:

Nitrofarbstoffe (blau):

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue
30 No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-

[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol.

10

Nitrofarbstoffe (rot):

1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)-amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoessäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoessäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-

30

(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

5

Nitrofarbstoffe (gelb):

- 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15) 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzol.

Chinonfarbstoffe:

- 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-

- sulfophenyl) amino] -9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl) amino] -4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl) amino] -9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl) amino] -9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl) imino) -4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl) amino)phenyl) amino) -5-((2-hydroxyethyl) amino) -2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 4-((5-((2-Hydroxyethyl) amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl) imino) -4,5-dihydro-5-((2-hydroxyethyl) imino) -1-methyl-1H-Pyrazol-sulfat (1:1), hydrat (1:1).
- 25 Basische Farbstoffe:
- 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)-carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015 Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl) amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-

- benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbeniumchlorid (CI42510 Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaniniumchlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid, 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethanhydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid.

Neutrale Azofarbstoffe:

1- [Di (2-hydroxyethyl) amino] -3-methyl-4- [(4-nitrophenyl) azo] -benzol
 (CI11210, Disperse Red No. 17), 1- [Di (2-hydroxyethyl) amino] -4- [(4-
 5 nitrophenyl) azo] -benzol (Disperse Black No. 9), 4- [(4-
 Aminophenyl) azo] -1- [di (2-hydroxyethyl) amino] -3-methylbenzol (HC
 Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3- [(pyridin-3-yl) azo] -pyridin, 2- [(4-
 (Acetyl amino) phenyl) azo] -4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow
 No. 3).

10

Saure Farbstoffe:

6-Hydroxy-5- [(4-sulfophenyl) azo] -2-naphthalinsulfonsäure-
 dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6),
 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid
 15 Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2- (Indan-1,3-dion-2-yl) chinolin-
 x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure)
 (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No.
 3), 5-Hydroxy-1- (4-sulfophenyl) -4- [(4-sulfophenyl) azo] pyrazol-3-
 carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid
 20 Yellow No. 23), 9- (2-Carboxyphenyl) -6-hydroxy-3H-xanthen-3-on
 (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4- [(4-Amino-3-
 sulfophenyl) azo] benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid
 Yellow No. 9), 5- [(2,4-Dinitrophenyl) amino] -2-phenylamino-
 benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-
 25 [(2,4-Dihydroxyphenyl) azo] -benzolsulfonsäure Mononatriumsalz
 (CI14270; Acid Orange No. 6), 4- [(2-Hydroxynaphth-1-yl) azo] -
 benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-
 [(2,4-Dihydroxy-3- [(2,4-dimethylphenyl) azo] phenyl) azo] -
 benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-
 30 Hydroxy-3- [(4-sulfonaphth-1-yl) azo] -1-naphthalin-sulfonsäure-
 dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3- [(2-methoxy-
 phenyl) azo] -1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid
 Red No. 4), 6-Hydroxy-5- [(4-sulfonaphth-1-yl) azo] -2,4-naphthalin-
 disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No.
 35 18), 3-Hydroxy-4- [(4-sulfonaphth-1-yl) azo] -2,7-naphthalin-

- disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl(4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz Mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74),

- 9- (2-Carboxyphenyl)-3- [(2-methylphenyl)amino]-6- [(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4- [(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C
- 5 Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4- [(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6- [(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4- [(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-
- 10 nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3- [(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6- [(7-sulfo-4- [(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-
- 15 naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).
- 20 Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band
- 25 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.
- 30 Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 µm, insbesondere 3 bis 150 µm, besonders bevorzugt 10 bis 100 µm. Bevorzugt sind

anorganische Pigmente. Die anorganischen Pigmente können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise hergestellt aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit. Bei den Pigmenten kann es sich um Weißpigmente wie z.B.

5 Titandioxid oder Zinkoxid, um Schwarzpigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z.B. Ultramarin oder Eisenoxidrot, um Glanzpigmente, Metalleffekt-Pigmente, Perlglanzpigmente sowie um Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente handeln, wobei vorzugsweise mindestens ein

10 Pigment ein farbiges, nicht-weißes Pigment ist. Geeignet sind Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und -molybdate sowie die Metalle selbst (Bronzepigmente). Geeignet sind insbesondere Titandioxid (CI

15 77891), schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510), Carmine (Cochineal). Besonders bevorzugt

20 sind Pigmente auf Mica- bzw. Glimmerbasis welche mit einem Metalloxid oder einem Metalloxychlorid wie Titandioxid oder Wismutoxychlorid sowie gegebenenfalls weiteren farbgebenden Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc. beschichtet sind und wobei die Farbe durch Variation der

25 Schichtdicke bestimmt ist. Derartige Pigmente werden beispielsweise unter den Handelsbezeichnung Rona[®], Colorona[®], Dichrona[®] und Timiron[®] von der Firma Merck, Deutschland vertrieben. Organische Pigmente sind z.B. die natürlichen Pigmente Sepia, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo,

30 Chlorophyll und andere Pflanzenpigmente. Synthetische organische Pigmente sind z.B. Azo-Pigmente, Anthrachinoide, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon-, Perylen- und Perinon-, Metallkomplex-, Alkaliblau- und Diketopyrrolopyrrolpigmente.

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%.
5

Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind
10 ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxyltrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethylsiloxan Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol
20 Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon).

Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die
25 vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.
30

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren

5 Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie

10 Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01

15 bis 10 Gew.%.

Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein

20 vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

25 Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form. Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge l_0 . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge l_1 . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge l_2 . Der

30 Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$.

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl

35 die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre

- Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und
- 5 auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

| Grad der Glättung | Formfaktor |
|--|------------|
| Durchgehend stark wellig | 0 |
| Schwach wellig von Ansatz bis Spitze | 1 |
| Haaransatz glatt, Spitze als Locke | 2 |
| Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze | 3 |
| Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze | 4 |

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

| Grad der Rückstellung der permanenten Form | Rückstellfaktor |
|--|-----------------|
| 0% | 0 |
| 30% | 1 |
| 40% | 2 |
| 50% | 3 |
| 60% | 4 |
| 75% | 5 |
| 100% | 6 |

10

Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

15

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen, bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1: Haarbehandlung mit einem Thermoset

Formgedächtnispolymer ..

| | |
|---|----------|
| | A |
| Poly(ϵ -caprolacton)dimethacrylat ¹⁾ | 2 g |
| THF | Ad 100 g |

5 ¹⁾ hergestellt gemäß Beispiel 2 der WO 99/42147

Auf glatte Haarsträhnen einer Länge von je 19 cm wurden ca. 1 g der Zusammensetzung aufgebracht. Die Strähnen wurden auf Wickler

gewickelt und getrocknet. Anschließend wurde auf ca. 65 bis 70°C

erwärmt und photochemisch (UV-Licht; Hg-Lampe oder Gesichtsbräuner)

10 ausgehärtet. Nach Aushärtung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Wickler entfernt. Die Locken (aufgeprägte permanente Form) hatten eine Länge von 8 cm.

Zur Simulation einer Deformation durch Kaltverformung wurden die

15 Locken mit einem Gewicht von je 25 g beschwert und a) 1 Stunde, b)

2 Stunden und c) 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgehängt. Die

Längen der Locken nach Deformation betrugen a) 10 cm, b) 10 cm und

c) 11,2 cm.

20 Nach Abnahme der Gewichte wurde auf ca. 65-70°C erwärmt. Die

Locken zogen sich spontan zusammen auf Längen von a) 8 cm, b) 8 cm

und c) 8,3 cm. Dies entspricht Wiederherstellungsgraden der

aufgeprägten Frisurenform von a) 100 %, b) 100 % und c) 91 %. Der

Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach (vgl. Figur

25 2): $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$

Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wurde

eine gewellte Strähne (Locke) einer Länge von 3,2 cm auf ca. 65-

70°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge von 6,3 cm

30 gestreckt und abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 65-70°C

zog sich die Locke spontan zusammen auf eine Länge von 3,9 cm.

Dies entspricht einem Wiederherstellungsgrad der aufgeprägten Frisurenform von 77 %.

Beispiele 2 bis 31: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

- 5 Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.% Macromer in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (50/50) mit den folgenden Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden Gewichtsverhältnissen

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------|-----|------|-----|------|----|------|----|------|
| PEG(4k) -DMA | 100 | 100 | | | | | | |
| PEG(8k) -DMA | | | 100 | 100 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| PPG- (475) - MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|--------------------|----|------|----|------|----|------|----|------|
| PEG(8k) -DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| PEG- (526) - MA | 30 | 30 | 20 | 20 | | | | |
| PPG- (430) - MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

10

| | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
|-----------------------|----|------|----|------|----|------|----|------|
| PEG(8k) -DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| NoO- PPG(400) -MA | 30 | 30 | 20 | 20 | | | | |
| MeO-PEG- (300) -MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

| | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
|--------------|----|----|----|----|----|----|
| PEG(8k) -DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | | |
| MeO- | 30 | 30 | 20 | 20 | | |

| | | | | | | |
|-------------------|---|------|---|------|-----|------|
| PPG(200) -MA | | | | | | |
| PEG(10k) - DMA | | | | | 100 | 100 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

Die Anwendung der Zusammensetzungen 2 bis 31 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

Beispiele 32 bis 41: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

5

Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.% Macromer in THF mit den folgenden Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden Gewichtsverhältnissen:

| | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 |
|----------------------|-----|------|-----|------|----|------|----|------|----|------|
| PLGA(7k) - DMA | 100 | 100 | | | | | | | | |
| PCL(10k) - DMA | | | 100 | 100 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| NoO- PPG(400) -MA | | | | | 30 | 30 | | | | |
| NoO- PPG(475) -MA | | | | | | | 30 | 30 | | |
| PEG(526) -MA | | | | | | | | | 30 | 30 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

10 Die Anwendung der Zusammensetzungen 32 bis 41 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

Beispiel 42: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

15 Es wurde eine Zusammensetzung hergestellt aus 2 Gew.% PLGA(7k) -DMA Macromer in Ethylacetat und auf das Haar aufgebracht. Nachdem das Haar in Form gebracht wurde, wurde die Form durch Bestrahlung mit UV-Licht fixiert.

Die Herstellung der in den Beispielen 2 bis 42 verwendeten Makromere erfolgte analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

5 PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

PPG-(475)-MA, PPG-(430)-MA: Poly(propylenglykol)-methacrylat

PEG-(526)-MA: Poly(ethylenglykol)-methacrylat

NoO-PPG(400)-MA, NoO-PPG(475)-MA:

10 Nonyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

MeO-PEG-(300)-MA: Methyl-poly(ethylenglykol)-methacrylat

MeO-PPG(200)-MA: Methyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

PCL(10k)-DMA: Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

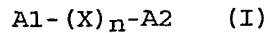
- eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
 - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
 - b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,
 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
 - anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymer fixiert wird,
- wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist.

2. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 1 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird,
- das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.

3. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 2 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



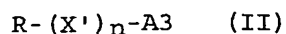
- 5 wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und $-(X)_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.

- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-
20 dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonatdimethacrylat.

- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.

- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



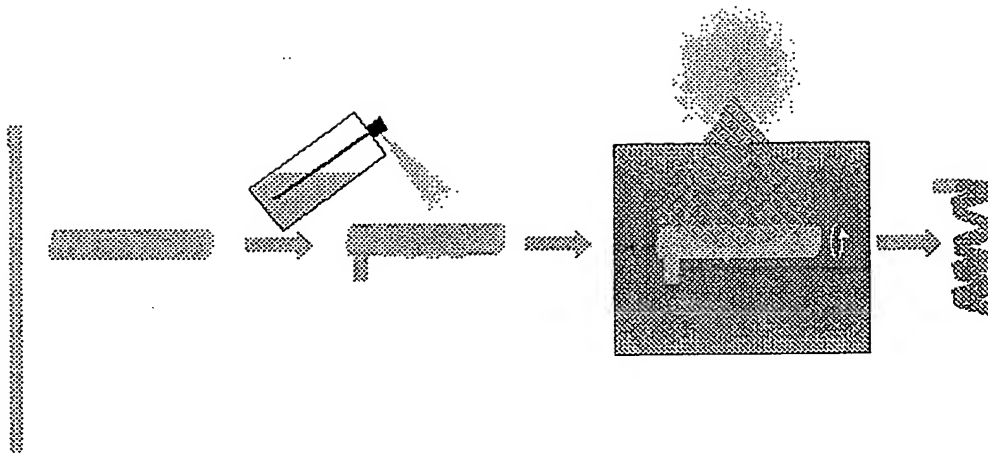
- wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und $-(X')_n-$ für ein

divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus mit einer Acrylat- oder Methacrylatgruppe substituierten Polyalkylenglykolen, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche, mit nur einer chemisch reaktiven Gruppe substituierte Makromer ausgewählt ist aus Poly-(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.
- 15 11. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist und wobei das Makromer
- 20 a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind.
- 25 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.
- 30 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines zusätzlichen Makromers mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe und/oder mindestens ein Wirkstoff, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen enthalten ist.

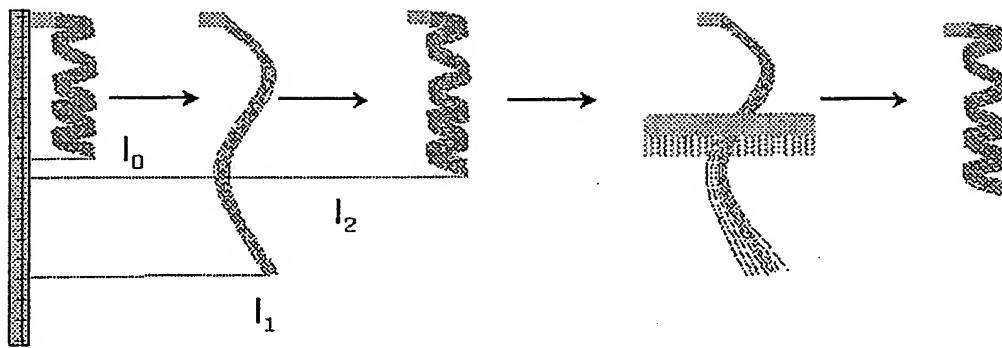
14. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.
- 10 15. Verwendung von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren zur Haarbehandlung, wobei die Makromere
- a) vernetzbare Bereiche enthalten, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind
- 15 und wobei die Formgedächtnispolymere mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweisen.

Figur 1:



5

Figur 2:



10

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract --- | 11-15 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19 February 1992 (1992-02-19) abstract --- -/- | 11-15 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2003

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat^l Application No

PCT/EP 03/03735

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17 April 1991 (1991-04-17) page 3, line 8 -page 4, line 6; claims --- | 1-15 |
| A | US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5 December 2000 (2000-12-05) column 8, line 9 - line 23 --- | 1-15 |
| A | WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) claims --- | 1-15 |
| A | WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) claims --- | 1-15 |
| A | A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, vol. 98, no. 3, January 2001 (2001-01), pages 842-847, XP002251532 the whole document --- | 1-15 |
| T | A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 Weinheim the whole document ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03735

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| JP 04041416 | A | 12-02-1992 | NONE | |
| JP 4050234 | A | 19-02-1992 | JP 2008258 C JP 7047642 B | 11-01-1996 24-05-1995 |
| EP 0422693 | A | 17-04-1991 | EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A | 17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998 |
| US 6156842 | A | 05-12-2000 | AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A | 27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000 |
| WO 9942528 | A | 26-08-1999 | AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1 | 27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002 |
| WO 9942147 | A | 26-08-1999 | AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A | 29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

 Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- | 11-15 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19. Februar 1992 (1992-02-19) Zusammenfassung --- -/-- | 11-15 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

18. August 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| A | EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17. April 1991 (1991-04-17) Seite 3, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche ---- | 1-15 |
| A | US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 23 ---- | 1-15 |
| A | WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ---- | 1-15 |
| A | WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ---- | 1-15 |
| A | A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, Bd. 98, Nr. 3, Januar 2001 (2001-01), Seiten 842-847, XP002251532 das ganze Dokument ---- | 1-15 |
| T | A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 Weinheim das ganze Dokument ----- | 1-15 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03735

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|---|--|
| JP 04041416 | A | 12-02-1992 | KEINE | |
| JP 4050234 | A | 19-02-1992 | JP 2008258 C JP 7047642 B | 11-01-1996 24-05-1995 |
| EP 0422693 | A | 17-04-1991 | EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A | 17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998 |
| US 6156842 | A | 05-12-2000 | AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A | 27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000 |
| WO 9942528 | A | 26-08-1999 | AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1 | 27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002 |
| WO 9942147 | A | 26-08-1999 | AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A | 29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000 |